

SINTERED MATERIAL OF SILICON NITRIDE

SINTERED MATERIAL OF SILICON NITRIDE

Patent Number: JP3170374

Publication date: 1991-07-23

Inventor(s): TERASONO MASAKI; others: 02

Applicant(s): KYOCERA CORP

Requested Patent: JP3170374

Application Number: JP19890308621 19891127

Priority Number(s):

IPC Classification: C04B35/58

EC Classification:

EC Classification:

Equivalents: JP2694369B2

Abstract

PURPOSE: To obtain a sintered material of silicon nitride having excellent toughness while maintaining excellent strength and oxidation resistance, comprising Si₃N₄ as a main component, having given values of average aspect ratio, average particle diameter and toughness, by specifying a molar ratio of excessive oxygen/rare earth element oxide.

CONSTITUTION: The above-mentioned sintered material of silicon nitride comprises 70-99mol%, especially 80-93.5mol% Si₃N₄, 0.1-5mol%, especially 0.5-4mol% oxide of rare earth element and <=25mol% excess oxygen (calculated as SiO₂). The sintered material has a molar ratio of excess oxygen/rare earth element of 2-25, especially 3-20. Si₃N₄ crystal particles in the sintered material have >=3 aspect ratio, <=15μm average particle diameter (longer diameter) and >=6MPa·m<0.5> toughness (K_{1c}). Since the sintered material of silicon nitride has the above-mentioned characteristics, the sintered material can further expand uses as structural parts of various machines including structural material for high temperature such as heat engine.

⑫ 公開特許公報 (A) 平3-170374

⑬ Int. Cl. 5

C 04 B 35/58

識別記号

102 C

庁内整理番号

7412-4G

⑭ 公開 平成3年(1991)7月23日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 窒化珪素質焼結体

⑯ 特 願 平1-308621

⑰ 出 願 平1(1989)11月27日

⑱ 発明者 寺園 正喜 鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内

⑲ 発明者 高坂 祥二 鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内

⑳ 発明者 古賀 和憲 鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内

㉑ 出願人 京セラ株式会社 京都府京都市山科区東野北井ノ上町5番地の22

明細書

1. 発明の名称

窒化珪素質焼結体

2. 特許請求の範囲

窒化珪素70乃至99モル%と、希土類元素酸化物0.1~5モル%と、過剰酸素(SiO₂換算量)25モル%以下からなり、(過剰酸素/希土類元素酸化物)モル比が2より大きく、25以下の範囲にある窒化珪素質焼結体であって、該焼結体の窒化珪素結晶の平均アスペクト比が3以上、平均粒子径(長径)が15μm以下であり、且つ韧性(K_{IC})が6MPa·m^{1/2}以上であることを特徴とする窒化珪素質焼結体。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、ガスタービンやターボロータ等の熱機関に好適な高温における抗折強度、韧性に優れた窒化珪素質焼結体に関する。

(従来技術)

従来から、窒化珪素質焼結体は高温における強

度、硬度、熱的化学的安定性に優れることからエンジニアリングセラミックス、特に熱機関用材料として注目されている。

一般に、これら窒化珪素質焼結体を製造するには窒化珪素自体が難焼結性であることから、希土類元素酸化物等の各種の焼結助剤を添加し、ホットプレス法、常圧焼成法またはガス圧力焼成法等が採用されている。また、最近では所望の組成からなる窒化珪素成形体の表面にガラス等からなる不透過性シールを形成し、高圧力下で焼成する(以下、シールHIPという)ことにより高密度、高強度の焼結体を得る方法が提案されている。

一方、組成の点からは、前述したようにY₂O₃等の希土類元素酸化物の他、Al₂O₃、MgO等の酸化物が焼結助剤として最も一般的に使用されているが、焼結体の高温特性を考慮した場合、Al₂O₃やMgOなどが焼結体中に含まれると焼結体の粒界に低融点物質が生成されるために高温強度や高温耐酸化性が低下するという見地から、上記の酸化物を実質的に含まないSi₃N₄-RE₂O₃(希土

類酸化物)- SiO_2 の単純三元組成系が検討されている。

また、焼結体の組織の点からは、高温特性を決定する要因として焼結体中の粒界相が注目されており、粒界相自体の強度を向上させることを目的として粒界相を実質上結晶化させる試みがなされている。そこで最近に至っては、上記の単純三元系の組成に対し、焼成条件の検討あるいは焼結体の熱処理等によって粒界に $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-RE}_2\text{O}_3$ (希土類酸化物)- SiO_2 からなる各種の結晶相、例えばアバタイト、YAM、ワラストナイト等を析出させることも行われている。

しかし、粒界相の結晶化は高温強度に対しある程度の効果を有するものの、粒界に特定の結晶相のみを安定して析出させることは非常に困難であり、また、場合によっては粒界相に結晶相以外に低融点のガラス相が生成することによって特性を劣化させる場合もある。

そこで、本発明者等は、上記の三元系の組成において $\text{SiO}_2/\text{RE}_2\text{O}_3$ モル比が 2 を越え、2.5 以下

からなる SiO_2 を過剰に含む組成をシールHIP法によって低温焼成することによって、微細な窒化珪素粒状組織からなり、粒界相が珪素、希土類元素、酸素および窒素から構成される室温強度、高温強度並びに耐酸化性に優れた焼結体が得られることを提案した。

(発明が解決しようとする問題点)

しかしながら、上記の焼結体は従来品に比較して抗折強度、耐酸化性については優れた特性を有するが、組織が微細粒状組織であることに起因して、外部からのクラックの進展に対し、充分な効力を失たなくなり、所謂焼結体自体の韌性が劣化しやすいという欠点を有することがわかった。

(発明の目的)

よって、本発明は上記の優れた強度並びに耐酸化性を維持しつつ、優れた韌性をも兼ね備えた焼結体を提供することを目的とするものである。

(問題点を解決するための手段)

本発明者等は、上記の問題点に対して検討を加えた結果、先に提案した $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-RE}_2\text{O}_3$ (希土類酸化

- 3 -

物)- SiO_2 系の組成物を用い、焼結体の組織を針状粒子をからなる微細構造を形成することによって優れた室温抗折強度並びに高温抗折強度を維持しつつ、韌性 (K_{1c}) を高めることができることを知見した。

即ち、本発明は、窒化珪素が 70 乃至 99 モル % と、希土類元素酸化物が 0.1 ~ 5 モル % と、過剰酸素が SiO_2 換算で 2.5 モル % 以下からなり、(過剰酸素/希土類元素酸化物) モル比が 2 より大きく、2.5 以下の範囲にある窒化珪素質焼結体であり、該焼結体の窒化珪素結晶の平均アスペクト比が 3 以上、平均粒子径 (長径) が 1.5 μm 以下で、且つ韌性 (K_{1c}) が $6 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 以上であることを特徴とする窒化珪素質焼結体を提供するものである。

以下、本発明を詳述する。

本発明の焼結体を構成する組成は、窒化珪素が 70 ~ 99 モル %、特に 80 ~ 93.5 モル % と、希土類元素酸化物 0.1 ~ 5 モル %、特に 0.5 ~ 4 モル %、過剰酸素が SiO_2 換算で 2.5 モル % 以下、

- 4 -

特に 6 ~ 20 モル % の割合からなる。なお、過剰酸素とは焼結体の系全体に含まれる全酸素量から希土類元素酸化物として混入した化学量論的量で混入した酸素を除いた酸素量で、具体的には窒化珪素原料中の不純物酸素、あるいは SiO_2 として添加された酸素から構成されるものであり、本発明ではいずれも SiO_2 換算量を示すものである。

本発明における組成上の特徴は、(過剰酸素/希土類元素酸化物) モル比が 2 より大きく、2.5 以下、特に 3 ~ 20 の割合からなる点にある。このモル比を上記の範囲に限定した理由はこのモル比が 2 以下では高温における耐酸化性が劣化し易く、逆に 2.5 を越えると低融点のガラスが生成されやすくなり高温特性が劣化する。また、窒化珪素、希土類酸化物、過剰酸素のいずれかが前述の範囲を逸脱しても室温強度ならびに高温強度が劣化し、本発明の目的が達成されない。

本発明によれば、上記特定の組成系において、焼結体中の窒化珪素結晶粒子の平均アスペクト比を 3 以上、特に 5 以上で且つ平均粒子径 (長径)

- 5 -

- 6 -

を 15μ 以下、特に 10μ 以下の組織にすることによって、前述した優れた強度、耐酸化性を維持しつつ焼結体の韌性を大幅に向上させることができる。平均アスペクト比が 3 を下回ると所望の韌性が得られず、平均粒子径が 15μ を越えるとこれら粒子が破壊源となりやすく、強度が低下する。

上記の構成からなる窒化珪素質焼結体を製造する方法としては、各種の製法が挙げられるが、特に優れた特性を得るためにシール HIP 法が好適である。よってここではシール HIP 法を例にとって説明する。

まず、原料粉末として窒化珪素粉末、希土類元素酸化物粉末、さらに場合により SiO_2 粉末を用いる。窒化珪素粉末は、焼結性を促進するため BET 比表面積が $3 \sim 20 m^2/g$ 、 α 化率 95 % 以上であることが望ましい。また、酸素含有量は一般に市販品で 0.8 ~ 1.4 重量% 程度含有されるが、 SiO_2 の添加によって任意に調整できる。

これらの粉末を用いて前述した組成に秤量混合

し、バインダーを添加して造粒後、成形する。成形は周知の方法を採用でき、具体的にはプレス成形、押し出し成形、鋳込み成形、射出成形等が採用できる。

このようにして得られた成形体は脱バインダーした後、焼成工程においてシール材であるガラス等との反応を防止することを目的として BN 粉末等のガラスと濡れ性の悪い粉末を成形体表面に塗布する。成形体表面への BN 等のガラスとの濡れ性の悪い粉末の塗布は、BN 等の粉末をスラリー化して成形体に塗布するか、またはスラリーをスプレー塗布することもできる。なお、成形体表面への塗布量はその厚みが $1 \sim 10 mm$ 程度が望ましい。

上記 BN 等の粉末塗布後に乾燥工程が必要であり、この時成形体にクラックが生じやすいため、BN 塗布前の成形体を一旦 $1200 \sim 1600^\circ C$ の不活性ガス雰囲気下で仮焼しておくことが望ましい。

また、BN 粉末中には、 B_2O_3 等の不純物が

- 7 -

存在し、これが焼成時、焼結体中に混入して低融点の粒界を形成し焼結体の高温特性を劣化させることから、焼成前に $1200 \sim 1450^\circ C$ の減圧下で熱処理し、この不純物を除去することが望ましい。なお、この時の条件は窒化珪素の分解が生じない条件で行うことが必要である。

次に、BN が塗布された成形体に対し焼成時シールを形成するガラス粉末をその表面に塗布するかあるいはガラス製カプセル内に封入する。また他の方法として、前記成形体を内部にガラス粉末が充填された耐熱容器内に埋めることもできる。その後、成形体を HIP 法により高温高圧下で焼成する。

次に、第 1 図に本発明の焼結体を得るための具体的な焼成パターンを示した。第 1 図によれば、まず点 A - B において減圧下で炉内の温度を昇温して成形体に含まれる水分を除去する。

次に点 B - C において成形体表面に存在するガラスの軟化点以上の焼成温度にまで昇温すると同時に、該温度における窒化珪素の分解平衡圧と同

- 8 -

等もしくは ~~0.01~~ $0.01 \sim 0.2 MPa$ 程度 ~~0.01~~ 分圧の窒素ガスを導入しつつガラスを軟化させ成形体表面にガラスによるガス不透過性膜を形成する。この時の焼成温度は $1450 \sim 1800^\circ C$ 、特に $1500 \sim 1750^\circ C$ が望ましい。

ガス不透過性膜が成形体表面に完全に形成された後、点 C - D において炉内圧力を充分に緻密化しうる条件下、例えば $50 MPa$ 以上の圧力まで上昇させる。この時の圧力媒体には窒素、アルゴンの不活性ガスが用いられる。この段階で、希土類酸化物、 SiO_2 および窒化珪素により液相が生成されて焼成が進行し、点 D ではその緻密化はほぼ終了する。

その後、点 D - E において最高温度圧力下で所定時間保持して結晶を成長させた後、点 E 以降、温度、圧力を共に下げ焼成を終了する。

本発明において、前述した優れた特性を有する焼結体を得るためにには、例えば、点 D において緻密化がほぼ終了した段階で焼結体中に多量の $\alpha-Si_3N_4$ を残存させ、その状態で所定時間維持して

- 9 -

-439-

- 10 -

窒化珪素を針状化させる。通常、窒化珪素の針状化は α - Si_3N_4 から β - Si_3N_4 への転移に付随し液相を生じる温度にて起こるが、点 C-D 間において α - β 転移を進行させ過ぎると、出発原料として高 β - Si_3N_4 含有原料を用いた場合と同様な状態となり、本発明の目的とする有効な針状化が阻害される。

そこで、点 C-D 間の昇圧速度を 50 MPa/Hr 以上に高めることによって点 D における焼結体中の α - Si_3N_4 量を高めることができる。

なお、HIP 時における焼成条件として焼成温度を 1450~1800°C の範囲に限定した理由は、この温度範囲において微細な針状組織が形成されるためで、1450°C 未満では緻密化が達成されず、1800°C を越えると異常粒成長が生じ易く、機械的特性の向上が望めない。また圧力は緻密化に不可欠の要因であり、50 MPa 未満では緻密体が得られない。なお、点 D-E 間は組織の針状化が進行するに充分時間保持し、具体的には 1~5 Hr 程度保持する。また点 E 以後の冷却

速度は 500~1500°C/Hr が好適である。

このようにして得られる焼結体は、針状化した β -窒化珪素結晶相と、場合により少量の α -窒化珪素結晶相、該結晶相の粒界に珪素、希土類元素、酸素、窒素が存在するが、上記のような製法によれば、高融点ガラス相の他に $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ で表わされるシリコンオキシナイトライド結晶相あるいは $\text{RE}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (RE : 希土類元素) で表されるダイシリケート結晶相が生成する場合もある。このような粒界組織は従来から知られた各種結晶相に比較して高温強度、耐酸化性において優れた特性を有するとともに安定して製造することができるというメリットを有する。

また、この焼結体に対し、所定の条件、例えば非酸化性雰囲気で 1200~1700°C の温度で熱処理し、あるいは酸化性雰囲気で熱処理することによって特性の改善を図ることもできる。

以下、本発明を次の例で説明する。

(実施例)

原料粉末として、窒化珪素粉末 (BET 比表面

- 11 -

積 5 m²/g、 α 化率 99%、不純物酸素量 1.0 重量%) と、各種希土類酸化物あるいは SiO_2 粉末を用いて、第 1 表に示す組成に成るよう調合し混合後、1 t/cm³ でプレス成形後、1400°C で仮焼した。

得られた成形体に対し、約粒径 $1\sim5 \mu\text{m}$ の BN 粉末のペーストを 1~10 mm の厚みで塗布後、0.2 Torr の減圧下で 1350°C で熱処理し、不純物の除去を行った。

その後、 SiO_2 を主成分とするガラスを 1~10 mm の厚みで塗布した。

このように処理された成形体を熱間静水圧焼成炉に配置して、第 1 図の焼成パターンに基づき、焼成を行った。まず、減圧下 500°C で水分除去した後に窒素ガス 0.1 MPa の雰囲気下で、炉内の温度をガラスの軟化点温度以上にまで昇温し、さらに第 1 表に示した各焼成温度まで約 900°C/Hr の昇温速度で上昇させた。成形体表面にガラスシールが完成したことを確認し、炉内の圧力を Ar を圧力媒体として第 1 表に示す昇圧速度で

- 12 -

昇圧し、所定の条件で焼成した。焼成後はいずれも 1000°C/Hr の冷却速度で冷却した。

次に、ガラス除去後の焼結体に対し、JIS R 1601 に従い、室温、1200°C および 1400°C における 4 点曲げ抗折強度および IM 法により K_{1c} を測定した。さらに、1400°C における酸化重量増を調べた。

また、各焼結体の鏡面写真から窒化珪素結晶粒の平均アスペクト比および平均粒径 (長径) を測定した。

結果は第 1 表に示した。

(以下余白)

第 1 表

試料 番号	組成(モル%) 注1)	退転酸素 注2)	退転酸素			焼成条件			抗折強度(MPa)			Si ₃ N ₄ 平均粒径 (μm)	アスペクト 比	K _{1c} (MPa · m ^{1/2})		
			R ₁ ,0,	R ₂ ,0,	温度(℃)	圧力(MPa)	時間(hr)	昇温速度(MPa/hr)	室温	1200℃	1400℃					
1	92	7.0	Er ₂ O ₃	1.0	7.0	1700	198	1	90	1200	850	650	0.09	4	5	6.8
2	88	11.0	Er ₂ O ₃	1.0	11.0	1700	198	1	90	1230	1000	750	0.08	4	5	6.9
3	84	15.0	Er ₂ O ₃	1.0	15.0	1700	198	1	90	1200	950	650	0.08	4	5	6.8
4	79	20.0	Er ₂ O ₃	1.0	20.0	1700	198	1	90	1220	970	610	0.09	5	5	7.0
*5	69	30.0	Er ₂ O ₃	1.0	30.0	1700	198	1	90	1110	650	500	0.09	4	4	6.8
6	90	7.0	Er ₂ O ₃	3.0	2.5	1700	198	1	90	1100	870	630	0.09	7	5	7.0
-7	88	9.0	Er ₂ O ₃	3.0	3.0	1700	198	1	90	1120	830	640	0.09	7	5	6.9
8	85	12.0	Er ₂ O ₃	3.0	4.0	1700	198	1	90	1110	910	620	0.08	7	5	7.0
*9	87	8.0	Er ₂ O ₃	5.0	1.6	1700	198	1	90	700	650	470	0.18	16	6	7.1
*10	90	7.0	Er ₂ O ₃	3.0	2.5	1650	198	1	90	900	700	450	0.10	16	6	7.0
*11	92	7.0	Er ₂ O ₃	1.0	7.0	1750	198	1	25	1000	750	470	0.10	6	2.5	4.5
12	92	7.0	Yb ₂ O ₃	1.0	7.0	1700	198	1	90	1150	830	640	0.08	6	6	7.2
13	90	7.0	Yb ₂ O ₃	3.0	2.5	1700	198	1	90	1100	810	620	0.08	7	6.5	7.2
*14	87	8.0	Yb ₂ O ₃	5.0	1.6	1700	198	1	90	850	840	500	0.15	17	6	7.2
*15	92	7.0	Yb ₂ O ₃	1.0	7.0	1750	198	1	25	970	740	460	0.08	5	2.5	4.6
16	85	12.0	Dy ₂ O ₃	3.0	4.0	1700	198	1	90	1100	900	610	0.10	7	5	7.0
17	85	12.0	Ho ₂ O ₃	3.0	4.0	1700	198	1	90	1100	910	620	0.10	7	5	6.9

注1) *印を付した試料は未発明の範囲外を示す。
注2) 退転酸素はSiO₂換算量である。

第1表によれば、(過剰酸素/希土類元素酸化物)モル比が2より低い試料9, 14では室温強度及び1400℃の強度が低い。また、上記モル比が2.5を越える試料5では強度が低い。また、焼成温度を高く設定した試料10は異常粒成長が生じており同様に強度が低いものであった。

さらに、焼成時に昇圧速度を遅く設定した試料11, 15はいずれもアスペクト比が小さく、韌性の向上効果が見られなかった。

これらの比較例に対し本発明の試料はいずれも粒径が小さく、またアスペクト比が大きく、特性的にも1100 MPa以上の抗折強度、6.0 MPa $m^{1/2}$ 以上の優れた韌性を有するとともに高温耐酸化性においても0.1 mg/cm²以下の優れた特性を有することが理解される。

(発明の効果)

以上詳述した通り、本発明の窒化珪素質焼結体によれば、 Si_3N_4 - RE_2O_3 (希土類酸化物)- SiO_2 (過剰酸素)の単純三元組成系においてその過剰酸素量を多く含む系において、組織上窒化珪素結晶粒

子を針状化した微細な構造を形成することによって、室温、高温において優れた強度を維持し、高い韌性を付与することができる。

これにより、窒化珪素質焼結体の熱機関等の高温用構造材料をはじめ、各種機械構造部品としてその用途をさらに拡充することができる。

4. 図面の簡単な説明

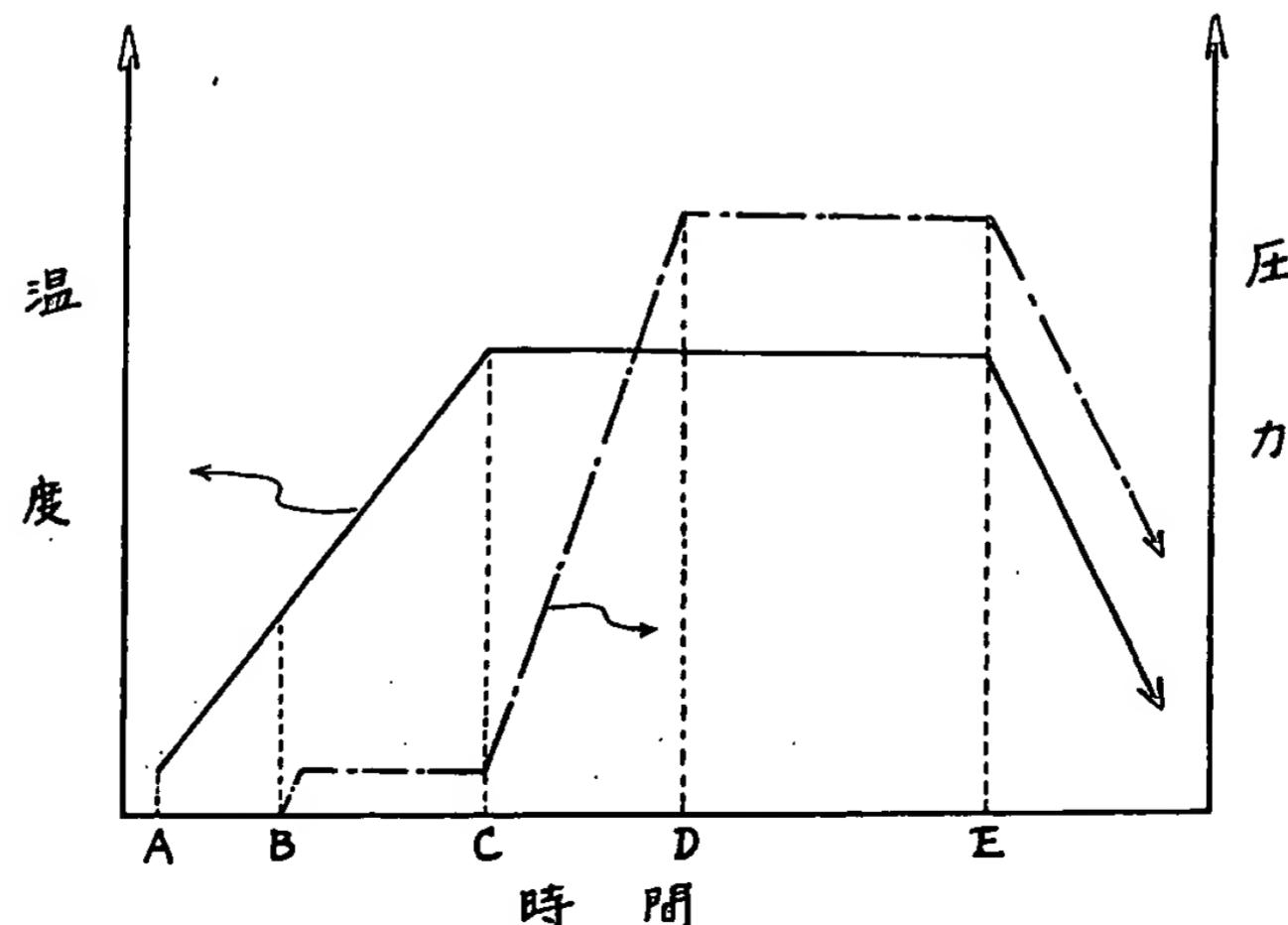
第1図は、本発明の窒化珪素質焼結体を得るための具体的な焼成パターンを示す。

特許出願人 京セラ株式会社

- 16 -

- 17 -

第1図



手続補正書(自発)

平成2年1月22日



特許庁長官 殿

1. 事件の表示

平成1年特許願第308621号

2. 発明の名称

窒化珪素質焼結体

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 京都市山科区東野北井ノ上町5番地の22

名称 (663) 京セラ株式会社

代表者 伊藤謙介

4. 補正命令の日付

自発

5. 補正により増加する発明の数

なし

方式審査

6. 補正の対象

明細書の「3. 発明の詳細な説明」の欄

7. 補正の内容



(1) 明細書第10頁第1行目乃至第2行目に「0.01 ~ 0.2 MPa 程度の分圧」とあるのを「それより0.01 ~ 0.2 MPa 程度高い分圧」に補正する。

(2) 明細書第10頁第4行目乃至第5行目に「この時の焼成温度は1450 ~ 1800℃、特に1500 ~ 1750℃が望ましい。」とあるのを削除する。

(3) 明細書第10頁第16行目の「終了する。」の後に「なお、この時の最高温度は1450 ~ 1800℃、特に1500 ~ 1750℃に設定される。」を挿入する。

以上

- 1 -

- 2 -